ÜBER

DIE DREI ISOMEREN TOLYLSULFURETHANE

DEREN

METALLVERBINDUNGEN UND AETHER

SOWIE DEREN

CONSTITUTION.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

STANISLAW NATANSON

AUS WARSCHAU.

BERLIN.

BUCHDRUCKEREI VON EMIL MÖBUS, MÜNZ-STRASSE 22.

1881.

Seinem lieben Vater

dankbar gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0131

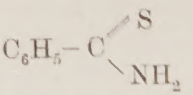
In der vorliegenden Arbeit sollen die bis jetzt noch nicht dargestellten Sulfurethane des Ortho- Meta- und Paratoluidins und einige Derivate derselben beschrieben werden.

Der Hauptzweck dieser, auf Veranlassung des Herrn Professor C. Liebermann in Angriff genommenen und zum Theil in Gemeinschaft mit demselben bereits vorläufig publicirten[1]) Arbeit war der, die neue Constitutionsformel der Sulfurethane zu bestätigen, welche C. Liebermann aus den Derivaten des Phenylsulfurethans für dieselben abgeleitet hat.

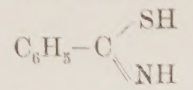
Bis vor Kurzem wurde angenommen, dass in einigen Verbindungen, wie den Thiamiden, Sulfhydantoinen, Sulfurethanen u. A. der Schwefel, entsprechend den analogen Sauerstoffverbindungen doppelt an dem Kohlenstoff gebunden sei. Der Erste, der diese Hypothese erschütterte, war O. Wallach. In seiner Arbeit: „Ueber ein neues schwefelhaltiges Derivat der Blausäure[2]) spricht er die Vermuthung aus, dass dem von

1) Berichte d. d. chem. Ges. XIII. 1575.
2) Ebendas. VII. 902.

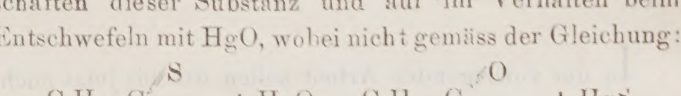
Cahours[1]) dargestellten „sogenannten Thiobenzamid“ nicht die Formel:



sondern vielmehr die Constitution:



zukomme. Er stützt diese Vermuthung auf die Eigenschaften dieser Substanz und auf ihr Verhalten beim Entschwefeln mit HgO, wobei nicht gemäss der Gleichung:



Benzamid entsteht, sondern Benzonitril regenerirt wird.

In Anbetracht der zahlreichen Analogien, welche sich zwischen den substituirten Thiamiden einerseits und den Sulfurethanen andererseits auffinden lassen erscheint es angezeigt, die über die Constitutionen der Thiamide ausgesprochenen Ansichten in kurzen Zügen zu recapituliren.

Die Thiamide, welche schon lange bekannt sind, entstehen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrile, wie z. B. aus Phenylcyanid das Thiobenzamid:

$$C_6H_5\,CN + H_2S = C_7H_7NS\ (Cahours)^1)$$

aus Naphtylcyanid das Naphtothiamid:

$$C_{10}H_7CN + H_2S = C_{11}H_9\,NS\ (Hofmann)^2)$$

und aus Amidobenzonitril das Amidobenzothiamid:

$$C_6H_4(NH_2)\,CN + H_2\,S = C_7H_8N_2S\ (Hofmann)^3)$$

---

1) Comptes rendus XXVII. 239.
2) Berichte d. d. chem. Ges. I. 100.
3) Ebendas. I. 194.

Um die Constitution dieser Verbindungen festzustellen, haben O. Wallach u. A. mehrere Arbeiten ausgeführt. So z. B. hat A. Bernthsen in einigen sehr ausführlichen Arbeiten[1]) nachzuweisen gesucht, dass die Thiamide der einbasischen Säuren, wirklich geschwefelte Amide, d. h. also Säureamide, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, sind.

Er stützt sich dabei hauptsächlich auf die Thatsache, dass Wallach's Amidine (Amimide)[2]) aus den Thiamiden und den Ammoniakbasen auf eine vollständig analoge Weise entstehen, wie die Guanidine aus den Sulfoharnstoffen.[3])

$$\underset{\text{Sulfoharnstoff.}}{CS(NH_2)_2} + NH_3 = \underset{\text{Guanidin.}}{C(NH)(NH_2)_2} + H_2S.$$

$$\underset{\text{Thiamid.}}{R\text{-}C(S)NH_2} + NH_3 = \underset{\text{Amidin.}}{R\text{-}C(NH)NH_2} + H_2S.$$

Da nun in den Sulfoharnstoffen der Schwefel allgemein als mit beiden Affinitäten an dem Kohlenstoff gebunden betrachtet wird, und das Guanidin durch Ersetzung dieses Schwefels vermittelst der Imidgruppe entstehend angesehen werden muss, muss auch nach obiger Analogie den Thiamiden mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitution

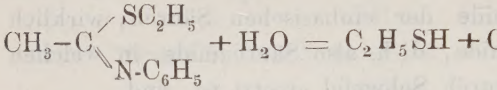
$$R\text{-}C(S)NH_2$$

zugeschrieben werden.

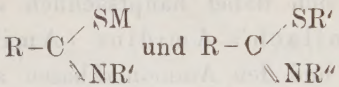
---

1) Ann. Chem. Pharm. Bd. 184. 290. 321. Bd. 192. 1.
2) Ebendas. Bd. 184. 1.
3) Ebendas. Bd. 184. 321.

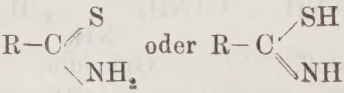
In einer vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit[1]) macht Wallach die Metallverbindungen und Aether der Thiamide bekannt und stellt deren Constitution nach den Zersetzungsproducten:



sicher in folgender Weise fest:

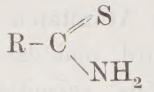


Die Bildung dieser Verbindungen indessen lässt sich, wie Wallach selbst sagt, aus beiden für die Thiamide aufgestellten Formeln:



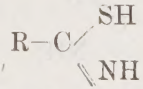
erklären, und es bleibt den Chemikern überlassen, ob sie die eine oder die andere Formulirung für mehr berechtigt anerkennen wollen.

Legt man die Formel:



zu Grunde, so muss für die Bildung der Aether- und Metallverbindungen der Thiamide eine Verschiebung des ersetzbaren Wasserstoffs angenommen werden.

Für die Formel:



dagegen sprechen besonders die Eigenschaften und Zersetzungen der substituirten Thiamide.

---

1) Berichte d. d. chem. Ges. XI. 1590.

Die substituirte Thiamide, welche zuerst von Wallach und Leo[1]), durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die von Wallach entdeckten Säureamidchloride[2]) gewonnen werden, und deren leichtere Darstellungsweise aus Säureamiden durch deren Behandlung mit Schwefelphosphor A. W. Hofmann[3]) gelehrt hat, die ferner A. Bernthsen[4]) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder von Schwefelkohlenstoff auf Amidine erhalten hat, haben characteristische Eigenschaften, welche hier um so mehr hervorgehoben werden müssen, da sie denen der Sulfurethane völlig analog sind.

Substituirte Thiamide sind schwache Säuren, welche sich schon in der Kälte in wässriger Natronlauge lösen, und durch Säuren aus diesen alkalischen Lösungen unverändert und vollständig rein gefällt werden. — Aus einer solchen alkalischen Auflösung krystallisirt die betreffende Alkaliverbindung heraus. Da sie sich als besonders reactionsfähig erwiesen, wurden sie von Wallach zur Darstellung weiterer Derivate benutzt.

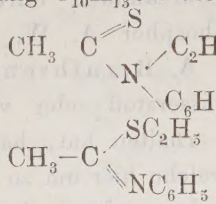
Eine alkoholische Lösung von Thiacetanilid mit einer alkoholischen Natriumlösung und Bromacethyl zusammen gebracht, liefert unter Bromnatrium-Abscheidung ein Oel, welchem die Rohformel $C_{10}H_{13}SN$ zukommt.

Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich und siedet constant bei 250°. Leitet man in die ätherische Lösung der Verbindung gasförmige Salzsäure ein, so erhält man ein weisses, in Wasser sehr leicht lösliches, chlorwasser-

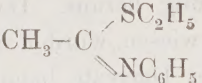
1) Berichte d. d. chem. Ges. IX. 1216, X. 2133.
2) Ann. Chem. Pharm. Bd. 184. 1.
3) Berichte d. d. chem. Ges. X. 1095, XI. 338.
4) Ebendas. X. 1238.

stoffsaures Salz, dessen unlösliche Doppelverbindung mit Platinchlorid $(C_{10}H_{13}SNHCl)_2\,PtCl_4$ von Wallach und Bleibtreu rein dargestellt und analysirt wurde.

Um zu entscheiden, ob der Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}SN$ die Structurformel:

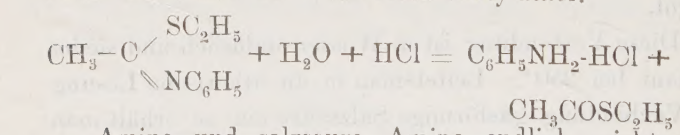


zukommt, d. h. ob der Schwefel doppelt gebunden ist und die Aethylgruppe an dem Stickstoff hängt (Wallach's wahre Thiamide), oder bei einfacher Bindung des Schwefels, die Aethylgruppe mit dem letzteren zusammenhängt (Isothiamide), haben Wallach und Bleibtreu verschiedene Versuche angestellt, durch welche die Richtigkeit der Formel:



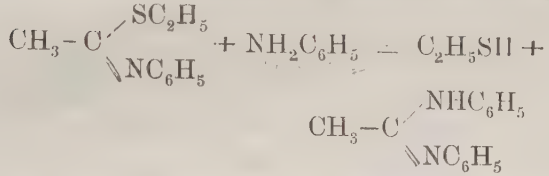
bis zur Evidenz nachgewiesen wird.

Durch Schütteln oder gelindes Erwärmen des Oeles mit verdünnten Säuren wird es vollständig zersetzt, und zwar sind die Zersetzungsproducte die bezüglichen Anilin-Salze und der Thiacetsäureäthyläther.

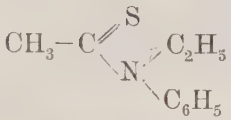


Amine und salzsaure Amine endlich wirkten in der Weise, dass unter Ausscheidung von Merkaptan, welches durch Eigenschaften, Analyse und Bestimmung der Dampfdichte characterisirt wurde, das Aethenyldiphenylamidin entstand.

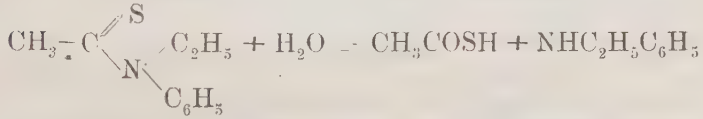
Den Vorgang versinnlicht folgende Gleichung:



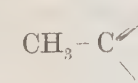
Alle diese Zersetzungen sprechen unzweifelhaft dafür, dass den besprochenen Verbindungen nicht die Formel:

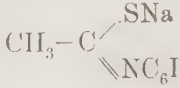


zukommen kann; denn eine solche verlangt, dass bei der Spaltung mit Säuren, Aethylanilinsalze und Thiacetsäure entstehen:

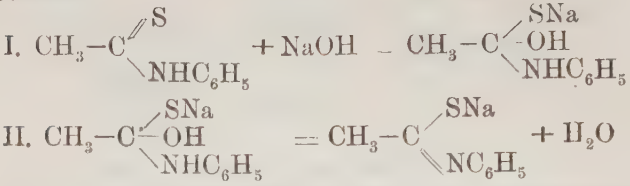


und dass sich bei Einwirkung von Aminbasen, trisubstituirte Amidine und Schwefelwasserstoff bilden. Beides ist, wie gesagt, nicht der Fall.

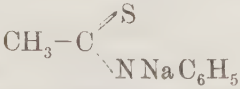
Was die Entstehung des äthylsubstituirten Thiacetanilids anbetrifft, so lassen sich zweierlei Erklärungen dafür geben. Betrachtet man die Formel des Thiacetanilids:  als feststehend, so muss man entweder annehmen, dass die Natriumverbindung des Thiacetanilids bereits die Constitution:



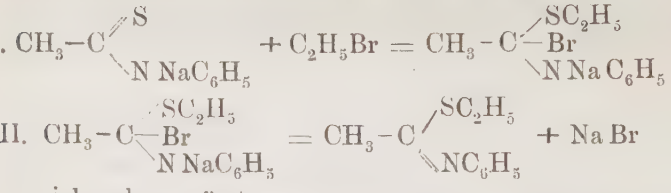
besitzt, wobei sie sich dann in zwei Phasen nach dem Schema:



bilden, und das Aethylthiacetanilid bei Einwirkung von Aethylbromid durch Ersetzung des Na durch C_2H_5 unter Austritt von NaBr entstehen würde; oder aber, dass der Natriumverbindung die Formel:



zukommt, in welchem Falle die Entstehung des Aethylsubstitutionsprodukts gemäss den Gleichungen:



vor sich gehen müsste.

Die letztere Erklärungsweise erlangt vielleicht da durch einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit, dass sich Thiacetanilid auch ohne Gegenwart von Natrium mit Aethylbromid zu einem krystallinischen Körper verbindet, aus welchem durch Einwirkung von Alkalien das Isothioaethylacetanilid entsteht.

Wallach und Bleibtreu haben diese Eigenschaften des Aethylisothiacetanilids am Methyl-, Propyl-, Isopropyl-, Allyl- und Isobutylthiacetanilid[1]) bestätigt gefunden und haben sie in allen Fällen als Zersetzungs-

1) Berichte d. d. chem. Ges. XII. 1061.

producte: Anilinsalze und die betreffenden Aether der Thiacetsäure erhalten.

A. Bernthsen hat dieselben Versuche am Phenylthioacetamid [1]) ausgeführt.

Von den wahren disubstituirten Thioamiden, welchen nach Wallach die allgemeine Formel:

$$R-C\begin{cases} \diagup\!\!\!\diagup S \\ \diagdown N\,R'\,R'' \end{cases}$$

zukommt, hat er eines, das Thiacetmethylanilid [2]) durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Acetmonomethylanilid dargestellt:

$$5\,CH_3CON\begin{cases} CH_3 \\ C_6H_5 \end{cases} + P_2S_5 = 5\,CH_3CSN\begin{cases} CH_3 \\ C_6H_5 \end{cases} + P_2O_5$$

Dass die beiden dargestellten Verbindungen, das Methylthiacetanilid und das Isomethylthiacetanilid nur isomer nicht identisch sind, geht aus folgenden Angaben hervor.

Die Isoverbindung ist flüssig und siedet bei 244 bis 246° constant, die isomere ist fest und siedet erst gegen 290° unter partieller Zersetzung.

Wallach's neuen Verbindungen analog sind auch die Imidothioaether Pinner's und Klein's [3]), denen sie die Formel: $R-C\begin{cases} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown SR' \end{cases}$ geben, weil sie aus Säurenitrilen und Merkaptanen nach der allgemeinen Formel:

$$RCN + R'\,SH = R-C\begin{cases} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown SR' \end{cases}$$

entstehen. Es sind einfach die nur einmal und zwar am Schwefel alkylirten Isothiamide Wallach's.

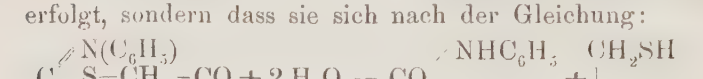
1) Ann. Chem. Pharm. Bd. 197, 341.

2) Berichte d. d. chem. Ges. XIII. 527.

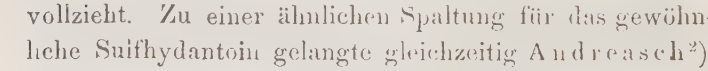
3) Ebendas. XI. 1825.

Zu einer ähnlichen Aenderung der bisherigen Constitutionsformel gelangten für die Sulfhydantoine C. Liebermann und Lange[1]) kurz nach den ersten der erwähnten Wallach'schen Arbeiten durch ihre Untersuchung am Phenylsulfhydantoin. Bei der Spaltung desselben fanden sie nämlich, dass die Zerlegung nicht, wie die frühere Formel derartiger Verbindungen verlangt, nach dem Schema:

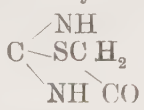
erfolgt, sondern dass sie sich nach der Gleichung:



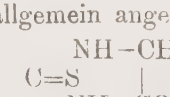
vollzieht. Zu einer ähnlichen Spaltung für das gewöhnliche Sulfhydantoin gelangte gleichzeitig Andreasch[2]), indem er aus Sulfhydantoin, Sulfoglycolsäure erhielt:



Diese Spaltung halten Liebermann und Lange nur dann für möglich, wenn der Glycolylrest mit dem Schwefel verbunden ist, und nehmen daher folgende Constitution für das Sulfhydantoin:

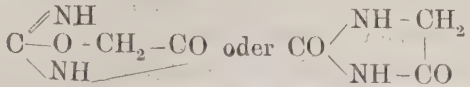


statt der bisher allgemein angenommenen:



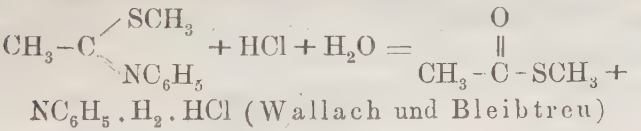
1) Berichte d. d. chem. Ges. XII. 1588.
2) Ebendas. XII. 1385.

an, wobei sie es unentschieden lassen, ob dem entsprechend dem gewöhnlichen Hydantoin die Formel:

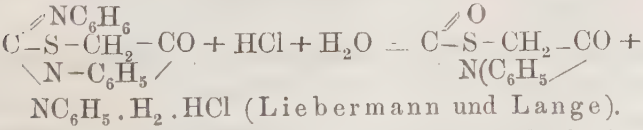


zukommt. Vielleicht sind beide in ihrer Constitution verschieden. In diesem Sinne sagt C. Liebermann[1]) an einer Stelle: „Wir werden uns vielleicht daran gewöhnen müssen, manche Gruppen von Schwefelverbindungen anders als die Sauerstoffverbindungen construirt zu betrachten. Vielleicht gelingt es auch, die beiden verschieden constituirten Gruppen, falls beide genügende Stabilität besitzen, kennen zu lernen, wie dies Wallach bis zu einem gewissen Grade für die Thiamide bereits erreicht hat."

Dass aber den Sulfhydantoinen die neue Formel zukommt, wird durch die Zersetzungsproducte derselben bewiesen, welche denjenigen der Thioimidoaether vollständig analog sind, wie folgende Nebeneinanderstellung der bezüglichen Zersetzungsreactionen darthun wird:



$NC_6H_5 . H_2 . HCl$ (Wallach und Bleibtreu)



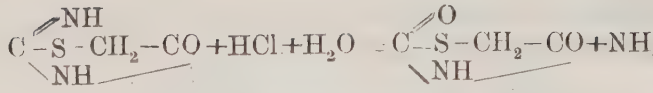
$NC_6H_5 . H_2 . HCl$ (Liebermann und Lange).

Die von Volhard[2]) am Sulfhydantoin beobachtete Spaltung, welche ihm die sog. Senfölessigsäure ($C_3H_5NSO_2$) lieferte, verläuft ebenfalls analog:

---

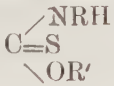
1) Berichte d. d. chem. Ges. XIII. 689.

2) Journ. prac. Ch. 9, 8.

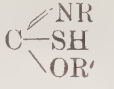


Eine gleiche Constitutionsfrage ist von C. Liebermann[1]) in Bezug auf die Sulfurethane aufgeworfen worden, bei Gelegenheit einer Arbeit, welche derselbe mit Voeltzkow gemeinsam, und an die im Vorhergehendem besprochenen Untersuchung anknüpfend, ausgeführt hat.

Es handelt sich bei den Sulfurethanen darum, ob man die ihnen von ihrem Entdecker A. W. Hofmann gegebene Constitutionsformel:

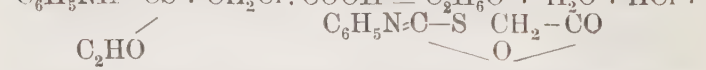


beibehalten, oder einer Formel:

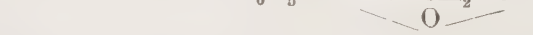


den Vorzug geben soll.

Liebermann und Voeltzkow haben gefunden, dass Phenylsenfölglycolid aus Phenylsulfurethan und Chloressigsäure nach der Gleichung:



entsteht, ferner bildet sich dieselbe Verbindung direct aus Chloressigsäure und Senföl bei Gegenwart von etwas Alkohol, und auch bei Ausschluss von Alkohol in absolut ätherischer Lösung.

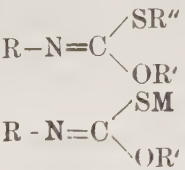


1) Berichte d. d. chem. Ges. XIII. 276.

Diese Reaction zeigt, dass der zweiwerthige gebundene Schwefel des Senföls Additionen zu veranlassen im Stande ist.

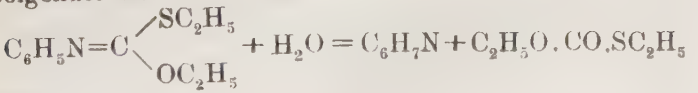
„Hierdurch, sagt C. Liebermann, wird die Frage nahe gelegt, ob etwa auch andere Additionen der Senföle sich durch Vermittelung des Schwefelatoms und nicht, wie man bisher allgemein annimmt, mittelst des doppelt gebundenen Stickstoffs vollziehen. Nach dem eben Angeführten wird man die Möglichkeit beider Arten von Reactionen zugeben müssen, aber der Eintritt der einen oder der anderen wird von dem chemischen Character der zugeführten und addirten Verbindung abhängen, daher kann, was bezüglich der Constitution der Sulfurethane gezeigt werden soll, nicht ohne Weiteres und ohne neue Untersuchungen für andere Gruppen schwefelhaltiger Verbindungen z. B. die Sulfoharnstoffe gelten."

In Beantwortung der früher aufgeworfenen Frage nach der Constitution der Sulfurethane fand nun C. Liebermann[1]) zunächst, dass dieselben Metallverbindungen und Aether von folgenden allgemeinen Formeln:



zu bilden im Stande sind.

Er fand ferner, dass diese Verbindungen sich in folgender Art zersetzen:



1) Berichte d. d. chem. Ges. XIII. 682.

Hieraus zieht Liebermann den Schluss, dass, wenn auch für die Sulfurethane selbst, die Wahl zwischen Hofmann's Formel:

und der seinigen

einem Jeden überlassen bleibt, so müssen doch jedenfalls den Derivaten desselben die oben angeführten Constitutionsformeln gegeben werden.

Zur Erweiterung der Erfahrungen in der Phenylreihe veranlasste mich Herr Professor Liebermann in Gemeinschaft mit ihm das p. Tolylsulfurethan darzustellen und in gleicher Richtung zu untersuchen. Später habe ich in demselben Laboratorium die nämlichen Versuche in der Ortho- und Metareihe selbstständig durchgeführt und theile die Resultate der Gesammtheit dieser Untersuchung in der Tolylreihe nachstehend mit.

Bevor ich aber auf diese Versuche näher eingehe, will ich erst die Darstellung dieser bisher unbekannten Verbindungen aus den betreffenden Senfölen beschreiben.

Ueber die Toluidine.

Die zur Darstellung der Sulfoharnstoffe und Senföle der Para und Orthoreihe gebrauchten Toluidine habe ich von der Fabrik „C. A. F. Kahlbaum“ bezogen und auf ihre Reinheit geprüft, während das Metatoluidin von mir selbst auf zweierlei Weise dargestellt wurde.

Methode von Beilstein und Kuhlberg.[1])

Reines Paratoluidin wurde mit gleicher Menge Eisessig am Rückflusskühler 12 Stunden gekocht, dann destillirt und das zwischen 280—300° übergehende Product weiter verarbeitet. Das erstarrte Destillat wurde zerrieben und wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis die aus dem Filtrat sich ausscheidenden Krystalle und der ungelöste Theil gleichen Schmelzpunkt zeigten.

Dieses Paraacettoluid wurde in kleinen Parthien in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42 eingetragen; die entstehende Lösung wurde in kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag zerrieben, ausgewaschen und aus verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an Metanitroparaacettoluid betrug ca. 65 pCt. der berechneten Menge.

Es wurde ferner mit der berechneten Menge alkolischen Kali gelinde erwärmt, dann mit Wasser gefällt und der orangefarbene Niederschlag von Metanitroparatoluidin aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Metanitroparatoluidin wurde mit käuflicher Salpetersäure zum Brei angerührt und salpetrige Säure eingeleitet. Die klare hellbraune Lösung wurde unter starker Abkühlung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Niederschlag mit Alkohol und Aether gewaschen.

Mit absolutem Alkohol gekocht, liefert diese Diazoverbindung das Metanitrotoluol, welches mit Wasserdämpfen überdestillirt wird. In der Retorte bleibt ein harziger Rückstand.

Das Metanitrotoluol wurde unter Abkühlung in kleinen Portionen mit Salzsäure und Zink zu Metato-

1) Ann. Chem. Pharm. Bd. 155. 23., Bd. 156. 83.

luidin reducirt, das nach Zusatz überschüssiger Natronlauge mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde.

Die Ausbeute war so gering, dass ich mich entschloss, die andere kürzlich veröffentlichte Methode von O. Widman[1]) zu versuchen.

Methode von O. Widman.

In ein Gemisch von 10 Vol. Schwefelsäure und 5 Vol. Salpetersäure wurde durch ein Capillarheber 1 Vol. Benzaldehyd eingetragen und dafür gesorgt, dass die Temperatur des Gemisches nicht 15° überstieg. Nach einigen Stunden, nachdem aller Benzaldehyd eingetragen war, wurde die Flüssigkeit allmählich in viel Wasser gegossen, um auch hierbei eine grössere Temperaturerhöhung zu vermeiden.

Der Metanitrobenzaldehyd krystallisirt aus. Der reine krystallisirte Metanitrobenzaldehyd wird in kleinen Portionen in Phosphorpentachlorid unter Umschütteln und Abkühlung eingetragen. Nach beendigter Reaction giesst man den Inhalt des Kolbens in viel kaltes Wasser, wobei ein Oel auf den Boden sinkt, welches man schleunigst mit Wasser einige Male auswäscht, ehe es erstarrt.

Sobald dieses geschehen ist, löst man die Masse in Alkohol. Dieses Reactionsproduct enthält jedoch manchmal noch einen anderen Körper, der sich in Alkohol und Aether schwer löst, daher nimmt man besser vorher eine kleine Probe und sieht zu, ob der feste Körper sich in Aether ganz und gar löst; ist es nicht der Fall, so wird die ganze Masse mit Aether ausgeschüttelt, die trübe Flüssigkeit filtrirt, dann der Aether abdestillirt

1) Berichte d. d. chem. Ges. XIII. 676.

und der jetzt zurückbleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Ich fand, dass die Bildung des in Alkohol und Aether schwer löslichen Körpers dadurch vermieden wird, dass man das Reactionsproduct nicht gleich nach beendigter Reaction, sondern nach 12 Stunden erst in Wasser giesst. Auf diese Weise bekam ich nur ein in Alkohol und Aether leicht lösliches Product, welches nicht erst in Aether gelöst werden muss, sondern gleich aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Das so erhaltene Metanitrobenzalchlorid $C_6H_4NO_2CHCl_2$ (Schmelzpunkt 65°) wird in Alkohol gelöst, mit Salzsäure übersättigt und die Lösung auf 100° abgekühlt. Dann trägt man unbekümmert darum, ob etwas von dem Chloride sich abgeschieden hat, Zinkstaub so langsam ein, dass die Temperatur nicht über 12° steigt. Wenn alles Chlorid gelöst ist und eine herausgenommene kleine Probe sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt, wird die Lösung erwärmt, und um alles Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, eine ziemlich heftige Wasserstoffentwickelung während ein Paar Stunden unterhalten. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt, die Lösung mit Natronlauge übersättigt und das Metatoluidin mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Alle eben beschriebenen Reactionen verlaufen ganz glatt und die Ausbeutung an reinem Metatoluidin ist bedeutend besser, wie die, welche man erhält, wenn man nach der zuerst beschriebenen Methode verfährt.

Ueber die Sulfoharnstoffe.

Die betreffenden Sulfoharnstoffe entstehen beim Kochen einer alkoholischen Toluidinlösung mit gleicher Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler.

Sobald keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff mehr nachzuweisen, ist die Umsetzung vor sich gegangen.

Nach der eben beschriebenen Methode wurde der Paraditolylsulfoharnstoff zuerst von E. Sell[1]) erhalten. Den Ortho- und Metaditolylsulfoharnstoff hat zuerst E. Girard[2]) beschrieben.

Der Paraditolylsulfoharnstoff schmilzt bei 176° (G. Staats[3]) giebt 181°, G. Lachmann[4]) 176° und Weith und Landolt[5]) 173° an.)

Der Schmelzpunkt des Orthoditolylsulfoharnstoffs lag bei 166° und derjenige des Metaditolylsulfoharnstoffs bei 121°, also mit den von Girard[6]), Weith und Landolt[7]) gefundenen (165° resp. 122°) übereinstimmend. Der Sultoharnstoff der Parareihe ist in Alkohol sehr schwer löslich und bildet warzenförmige gelbliche Krystallgruppen, derjenige der Orthoreihe ist viel leichter in Alkohol löslich und bildet schöne, weisse, seideartig glänzende Nadeln, schliesslich sind die farblosen Nadeln des Metaditolylsulfoharnstoffs sehr leicht in Alkohol löslich.

Ueber die Tolylsenföle.

Das Paratolylsenföl wurde zuerst von A. W. Hofmann[8]) aus dem Paraditolylsulfoharnstoff bei Ein-

1) Ann. Chem. Pharm. CXXVI. 160.
2) Berichte d. d. chem. Ges. IV. 985. VI. 444 Corrp.
3) Inaugural-Dissertation. Berlin 1880.
4) Inaugural-Dissertation. Göttingen 1879.
5) Berichte d. d. chem. Ges. VIII. 719.
6) Ebendas. IX. 985.
7) Ebendas. VIII. 719.
8) Ebendas. I. 173.

wirkung von Phosphorsäureanhydrid erhalten. Merz und Weith[1]) erhielten dasselbe, indem sie den Ditolylsulfoharnstoff mit Salzsäure unter Druck kochten. Lachmann wendet Schwefelsäure an.

Das Tolylsenföl der Orthoreihe beschreibt zuerst E. Girard[2]); er erhielt es, indem er Orthoditolylsulfoharnstoff mit rauchender Salzsäure kochte; ebenso erhielten Weith und Landolt[3]) das Metatolylsenföl.

Alle diese eben erwähnten Methoden ergeben Ausbeuten, welche viel zu wünschen übrig lassen und sind deshalb von mir Versuche gemacht worden zur Auffindung einer Methode der Senföldarstellung, welche möglichst grosse Ausbeuten liefert.

Ich habe gefunden, dass man fast 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhält, wenn 5 -6 Gr. Ditolylsulfoharnstoff mit der 4—5fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (2 Th. H_2SO_4 auf 5 Th. H_2O) 5—6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erwärmt werden. Zu beachten ist dabei, dass die Temperatur von 160° nicht überschritten werden darf, da sonst, bei höherer Temperatur die Ausbeute eine bedeutend schlechtere wird.

Auf diese eben angegebene Weise sind die drei isomeren Senföle von mir dargestellt worden.

Ueber die Tolylsulfurethane.

Die Sulfurethane erhält man leicht aus den Senfölen, beim Erhitzen derselben mit absolutem Alkohol auf 130° in einem zugeschmolzenen Rohr.

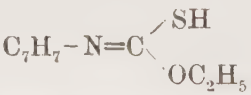
1) Zeits. f. Ch. 1869. 590.
2) Berichte d. d. chem. Ges. VI. 445.
3) Ebendas. VIII. 719.

Die beste Ausbeute bekommt man, wenn man auf 3 Th. Senföl 4 Th. absoluten Alkohol anwendet. Nach dem Erkalten der Röhre krystallisirt das Sulfurethan gleich sehr schön und fast frei von unzerzetztem Senföl aus.

Eigenschaften der Sulfurethane. Sie sind alle drei in kalter Kali- und Natronlauge, im Barytwasser und in Alkohol leicht löslich, und zwar ist die Orthoverbindung am leichtesten und die Paraverbindung am schwersten löslich.

Aus der alkalischen Lösung werden Para- und Metatolylsuifurethane ganz rein durch Säuren gefällt in Form von krystallinischem Pulver; aus Alkohol umkrystallisirt, bilden sie schöne, klare, farblose Krystalle. Eine Ausnahme bildet das Orthotolylsulfurethan, welches durch Säuren aus alkalischen Lösungen als Oel gefällt wird, das auch in Kältemischungen nicht erstarrt. Ammoniakalische Silberlösung bewirkt bei allen drei Isomeren eine weisse Silberfällung; auch Bleiessig, Quecksilberchlorid und andere Metallsalze fällen die entsprechenden Salze des Sulfurethans.

Paratolylsulfurethan.



Wie schon erwähnt, ist die Paraverbindung in der Kälte am wenigsten von den drei Isomeren in Alkali löslich, bei schwacher Erwärmung löst sie sich aber, wenn sie rein und vorher fein zerrieben wurde, sehr leicht.

Der Schmelzpunkt des Paratolylsulfurethans lag bei 87°.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

0,2534 g. Substanz gaben: 0,5686 g CO_2 und 0,1578 g. H_2O.

Für die Formel: $C_{10} H_{13} NSO$

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,53 pCt.	61,19 pCt.
H = 6,66 „	6,91 „

Stickstoffbestimmung.

0,2064 g. Substanz gaben bei 764 mm. Bar. und bei 17° Temp. ein Volumen von 13 Cub. Ctm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,17 pCt.	7,34 pCt.

Die krystallographischen Messungen hat Herr Dr. Arzruni die Güte gehabt zu übernehmen und theilt mir Folgendes mit:

„Grosse bis 1 Ctm. Länge und $^1/_2$ Ctm. Dicke erreichende farblose Krystalle, von unvollkommener Durchsichtigkeit. An der Luft werden sie an der Oberfläche milchig-trübe. Ihre Flächen sind nicht vollkommen eben, vielmehr häufig gerundet, und geben daher meist verschwommene breite Reflexe. Die Krystalle sind sehr weich und sogar etwas biegsam.

Krystallsystem-asymmetrisch.

Axenverhältniss a. b. c. = 1,6696 : 1 : 0,6436.

Die übrigen Elemente sind:

$\alpha = 86° 51'$
$\beta = 70° 21'$ } (Normalenwinkel)
$\gamma = 91° 16'$

An den sechs ausgeführten Grössen berechnen sich:

$A = 87° 6{,}5'$
$B = 70° 23'$ } (Normalenwinkel).
$C = 90° 13'$

Beobachtet wurden die Flächen: (110), ($1\bar{1}0$), (100), (001), (010). Die Krystalle spalten sehr vollkommen nach einer Fläche, welche zu (111) genommen worden ist und sich durch einen starken Glanz auszeichnet.

Die Winkelmessung ergab folgende Werthe:

	Gemessen:	Berechnet:
*$1\bar{1}0$ - 100	57° 25′	—
*110 - 100	57° 44′	—
110 - 110	64° 48′	64° 51′
*001 - 100	70° 23′	—
001 - $1\bar{1}0$	82° 8′	82° 7′
*001 - 110	77° 7′	—
*001 - 111	35° 41′	—
111 - 110	41° 33′	41° 26′
111 - 100	56° 49′	56° 49′
111 - $\bar{1}10$	80° 0′	80° 46,5′
110 - 010	32° 35,5′	32° 29,5′
$1\bar{1}0$ - 010	32° 15,5′	32° 21,5′

Aus den mit * bezeichneten Werthen sind die Elemente berechnet worden.

Die optische Untersuchung beschränkte sich darauf zu constatiren, dass die Auslöschungsrichtungen (Projectionen der Elasticitätsaxen) auf allen Flächen (sowohl den natürlichen, an den Krystallen vorkommenden, wie der Fläche (111), welche blos als Spaltfläche nicht als Krystallfläche auftritt) gegen die Begränzungskanten schief stehen und dass durch keine der Flächen ein Axenbild zu sehen ist.“

Neben den weissen Sulfurethankrystallen bilden sich öfters gelbe, kleine Nadeln, welche bei 117°—119° schmelzen und in Alkalien unlöslich sind, auch im warmen Alkohol sich nur sehr langsam lösen. Die sehr kleine Menge, in welcher sie auftraten, ermöglichte leider keine

nähere Untersuchung derselben; vermuthlich ist das der Tolylharnstoff.

Orthotolylsulfurethan.

$$C_7H_7N{=}C\begin{cases}SH\\OC_2H_5.\end{cases}$$

Es ist ein Oel von den oben angegebenen Eigenschaften. Seine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,312 g. Substanz gaben 0,7006 g. CO_2 und 0,1962 g. H_2O.

II. 0,16 g Substanz gaben bei 21° und 766 mm. Bar. 10,25 cc. N.

Für die Formel: $C_{10}H_{13}SNO$:

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 61,53 pCt.	61,23 pCt.	—
H = 6,66 „	6,98 „	—
N = 7,17 „	—	7,34 pCt.

Metatolylsulfurethan.

$$C_7H_7N{=}C\begin{cases}SH\\OC_2H_5.\end{cases}$$

Das Metatolylsulfurethan krystallisirt in schönen, wasserklaren Krystallen und verhält sich sonst wie die beiden anderen schon beschriebenen Sulfurethane. Sein Schmelzpunkt liegt bei 67—68°.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2462 g. Substanz gaben 0,5524 g. CO_2 und 0,1542 g. H_2O.

Auf die Formel: $C_{10}H_{13}SNO$

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,53 pCt.	61,19 pCt.
H = 6,66 „	6,96 „

Metallverbindungen der Sulfurethane.

Die Metallverbindungen der Sulfurethane sind zuerst von C. Liebermann (diejenigen der Phenylreihe) einer näheren Untersuchung unterworfen worden; erwähnt sind sie von A. W. Hofmann[1]) und von Beilstein und Kurbatow.[2])

Es ist schon gesagt worden, dass die alkoholischen Lösungen aller drei Isomeren Metallverbindungen eingehen. Von dem erhaltenen Silber $=C_7H_7N=C\begin{matrix}\diagup SAg\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$, Blei $=C_7H_7N=C\begin{matrix}\diagup S.pb\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$ und Quecksilberdoppelsalz $C_7H_7N=C\begin{matrix}\diagup SHgCl,HCl\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$ wurde nur das erste einer genauen Untersuchung unterworfen.

Darstellung und Eigenschaften der Silbersalze.

Zu einer concentrirten wässrigen Auflösung von salpetersaurem Silber wurde Ammoniak so lange zugesetzt, bis sich der entstandene Silberammoniakniederschlag wieder löste und diese Lösung mit der doppelten Volummenge Alkohol zusammengebracht. Eine solche concentrirte ammoniakalische Silberlösung giebt, zu einer alkoholischen Lösung aller drei Isomeren Sulfurethane zugesetzt, eine weisse Silberfällung. Das Silbersalz fällt, wenn die ammoniakalische Silberlösung langsam, unter Abkühlung und stetigem Umrühren zugesetzt wird, zuerst käsig heraus, beim Reiben der Gefässwände aber verwandelt es sich in einen krystallinischen, gut filtrirbaren Niederschlag.

---

1) Berichte d. d. chem. Ges. II. 117.

2) Ebendas. VII. 1490.

Um die rasche Zersetzung der Silbersalze am Licht etwas zu verhindern, muss man das Sulfurethan in kleinem Ueberschuss halten; übrigens fällen sich äquivalente Mengen des Sulfurethans und der ammoniakalischen Silberlösung gegenseitig gerade aus. Die Lichtempfindlichkeit dieser Salze der Tolylsulfurethane ist bei allen drei Isomeren verschieden. Am meisten lichtempfindlich ist das Salz der Orthoreihe, weniger dasjenige der Metareihe und am meisten stabil ist das der Parareihe.

Zur Analyse wurden die Silbersalze schnell abfiltrirt, gut ausgewaschen und auf unglasirtem Porzellan bei vollständigem Lichtabschluss im Vacuum getrocknet.

Silberbestimmung.

1) Paratolylsulfurethansilber $C_7H_7N{=}C\begin{matrix}\nearrow SAg\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}$

0,3964g. Substanz gaben 0,1904g. AgCl.

Für die Formel $C_{10}H_{12}NSAgO$:

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 35,76 pCt.	36,12 pCt.

2) Orthotolylsulfurethansilber:

0,2254g Substanz gaben 0,1077 g. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 35,76 pCt.	35,96 pCt.

3) Metatolylsulfurethansilber:

0,389 g. Substanz gaben 0,1861 g. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 35,76 pCt.	36,006 pCt.

Aether der Tolylsulfurethane.

Darstellung. Die Tolylsulfurethane werden von Jodmethyl und Jodäthyl in ätherischer Lösung sogar bei einer Temperatur von 100° nicht angegriffen, dagegen werden die Salze der Sulfurethane durch die ätherische Lösung von Jodmethyl oder Jodäthyl bei Wasserbadhitze mit grosser Leichtigkeit verändert nach der Gleichung:

$$C_7H_7N{=}C\begin{matrix}SM\\OC_2H_5\end{matrix} + JR = C_7H_7N{=}C\begin{matrix}SR\\OC_2H_5\end{matrix} + MJ.$$

Darauf beruht die eine Methode der Darstellung der Aether der Sulfurethane.

In einem zugeschmolzenen Glasrohre wurden Tolylsulfurethansilber (6 g.), Jodäthyl oder Jodmethyl (4,5 g) und etwas alkohol- und wasserfreier Aether in einem Wasserbade einen Tag lang digerirt. Nach dem Erkalten der Röhren wurde die ätherische Lösung der gebildeten Sulfurethanäther vom Jodsilber abfiltrirt, das letztere einige Male mit warmen Aether ausgewaschen und dann der Aether, sowie das überschüssige Jodmethyl oder -Aethyl auf dem Wasserbade vertrieben. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Eine noch bessere und bequemere Methode der Darstellung dieser Verbindungen giebt C. Liebermann[1]) für die Phenylsulfurethanäther an. Ich habe sie auch bei den Tolylverbindungen anwendbar gefunden.

Tolylsulfurethan wird in etwas überschüssiger verdünnter Kalilauge (10procentig) aufgelöst und mit soviel Jodäthyl am Rückflusskühler gekocht, dass schliess-

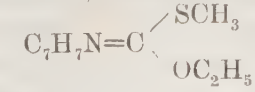
1) Berichte d. d. chem. Ges. XIII. 686.

lich alles Alkali abgestumpft ist. Die Umsetzung geschieht in sehr kurzer Zeit und ist zu Ende, sobald man das Alkyljodür nicht mehr zurücktropfen sieht. Ausserdem ist diese Verbindung leichter als die Kalilauge und schwimmt auf der Oberfläche, während die Jodüre schwerer sind und auf dem Boden des Gefässes liegen. Auch nach dieser Methode ist die Ausbeute eine vorzügliche zu nennen.

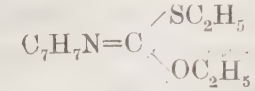
Zu bemerken wäre nur, dass das Kochen nicht zu lange fortgesetzt werden darf, sonst zersetzen sich die gebildeten Sulfurethanäther; es entweicht Merkaptan und es bilden sich Krystalle. Dieselben entstehen auch, aber nur in sehr geringer Menge bei der Verdunstung des Aethers, mit welchem der betreffende Sulfurethanäther gelöst ist. Ihre Menge war leider für eine Analyse zu gering, da sie jedoch den Schmelzpunkt 250° hatten, und sich als schwefelfrei erwiesen, müssen sie als Ditolylharnstoff angesehen werden, zumal auch die Krystallformen mit den bekannten Ditolylharnstoffen übereinstimmen.

Nach den beiden Methoden sind folgende Aether der Tolylreihe dargestellt worden:

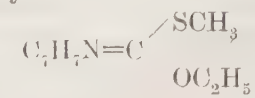
1) Paratolylsulfurethanmethyläther:



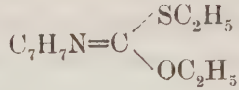
2) Paratolylsulfurethanäthyläther:



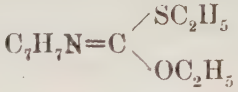
3) Orthotolylsulfurethanmethyläther:



4) Orthotolylsulfurethanäthyläther:



5) Metatolylsulfurethanäthyläther:



Eigenschaften der Sulfurethanäther.

Alle dargestellten Aether der Sulfurethane waren Oele, welche auch in Kältemischungen nicht erstarrten. Die Siedepunkte liegen bei ihnen über 250°, bei welcher Temperatur sie anfangen, sich zu zersetzen.

Die Analysen der im Exsicator getrockneten Oele ergaben folgende Werthe:

I. Paratolylsulfurethanmethyläther:

0,1898 g. Substanz gaben 0,4376 g. CO_2 und 0,1264 g. H_2O.

Für die Formel: $C_{11}H_{15}NSO$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,15 pCt.	62,87 pCt.
H = 7,18 „	7,39 „

II. Orthotolylsulfurethanmethyläther:

0,2148 g. Substanz gaben 0,4958 g. CO_2 und 0,136 g. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,15 pCt.	62,94 pCt.
H = 7,18 „	7,034 „

III. Paratolylsulfurethanäthyläther:

0,1546 g. Substanz gaben 0,3644 g. CO_2 und 0,1114 g. H_2O.

Für die Formel: $C_{12}H_{17}NSO$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,58 pCt.	64,37 pCt.
H = 7,62 „	8,00 „

IV. Orthotolylsulfurethanäthyläther:

0,281 g. Substanz gaben 0,6638 g. CO_2 und 0,1978 g. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,58 pCt.	64,41 pCt.
H = 7,62 „	7,82 „

V. Metatolylsulfurethanäthyläther:

0,251 g. Substanz gaben 0,5926 g. CO_2 und 0,1782 g. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,58 pCt.	64,38 pCt.
H = 7,62 „	7,88 „

Was nun die Zersetzungen des Tolylsulfurethanäthers anbetrifft, so weisen diese mit aller Bestimmtheit auf die von C. Liebermann für die Phenylsulfurethanäther festgestellte Constitution hin. Es wird dies aus den gleich zu beschreibenden Versuchen evident hervorgehoben.

Verhalten des Paratolylsulfurethanäthyläthers gegen alkohol. Ammoniak.

In einem zugeschmolzenen Rohr wurden 1 Mol. Paratolylsulfurethanäthyläther und 2 Mol. akoholischen Ammoniaks einige Stunden auf 150° erwärmt. Beim Oeffnen der Röhre entwich Merkaptan, zu dessen Nachweis ich auf folgende Weise verfuhr:

Eine Probe des Rohinhalts wurde mit Alkohol so weit verdünnt, dass auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr zu sehen war und der so verdünnten Lösung wurden einige Tropfen Bleiessig zugesetzt; es fällt rein gelbes Bleimerkaptid aus. Auch wurde das characteristische Quecksilbersalz in blättrigen Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 86° lag.

Ebenso wurde Tolylsulfurethan behandelt, wobei Schwefelwasserstoff in grossen Mengen enstand.

Verhalten des Paratolylsulfurethanäthyläthers gegen Anilin.

Wenn Paratolylsulfurethanäthyläther mit Anilin und Alkohol im Kolben am Rückflusskühler längere Zeit gekocht wird, so entweicht während der Reaction fortwährend Merkaptan, welches durch Bleipapier nachgewiesen wurde.

Verhalten des Paratolylsulfurethanäthyläthers gegen verdünnte Schwefelsäure.

Der Aether wurde im zugeschmolzenen Rohr mit dem 5—6fachen Gewicht verdünnter Schwefelsäure 4 bis 5 Stunden auf 180—200° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre, in welcher gewöhnlich sehr grosser Druck herrschte, bildete sich einmal neben Thiokohlensäureäther und schwefelsaurem Toluidin auch etwas Schwefelwasserstoff.

Beim zweiten, vorsichtig geleiteten Versuch, zu welchem 7 Gramm Paratolylsulfurethanäther, 35 Gramm 40procentiger Schwefelsäure genommen und 4 Stunden auf 180° erwärmt wurde, konnte man beide Zersetzungsproducte sehr schön sehen. Nach dem Erkalten der Röhre war die ganze wässrige Flüssigkeit zu einem langfasrigen Krystallbrei von schwefelsaurem Toluidin erstarrt, auf dem eine Oelschicht schwamm. Diese Oelschicht wurde abgehoben und der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei 156°, dem Siedepunkt des Thiokohlensäureäthers ging die Hauptmenge über, der Rest siedete bis 159°. Das bei 156° übergegangene Oel wurde analysirt und eine Dampfdichte davon genommen. Beides bestätigte die Verbindung als Thiokohlensäureäther.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

0,1418 g. Substanz gaben 0,2322 g. CO_2 und 0,0978 g. H_2O.

Für die Formel: $C_5H_{10}SO_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,77 pCt.	44,67 pCt.
H = 7,46 „	7,66 „

Dampfdichtebestimmung.

0,0628 g. Substanz gaben bei 759 Mm. Bar. und 24° Temperatur des Wassers 6,8 Ccm. Dampf.

Berechnet:	Gefunden:
4,63	4,48.

Der in der Röhre vorhandene Krystallbrei wurde mit Wasser aufgenommen und mit Alkali zersetzt. Die abgeschiedene Base erwies sich ihren Eigenschaften nach als Paratoluidin (Schmelzpunkt 45°, Isonitrilreaction, Chlorkalkreaction); auch wurde die Acetverbindung dargestellt, welche bei der richtigen Temperatur, nämlich bei 147° schmolz.

Endlich ergab die Analyse Zahlen, welche auf die Formel des Toluidins stimmen.

0,1858 g. Substanz gaben 0,4936 g. CO_2 und 0,1256 g. H_2O.

Für die Formel: $C_9H_{11}NO$

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,48 pCt.	72,44 pCt.
H = 7,38 „	7,51 „

Beim Einschliessen des Sulfurethans mit verdünnter Schwefelsäure konnte nur Schwefelwasserstoff constatirt werden.

Ganz genau dieselben Zersetzungen geben die Tolylsulfurethanäther der Ortho- und Metareihe.

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen will ich noch der Darstellung eines Körpers erwähnen,

welcher nach Bildung und Zusammensetzung als Phenylurethansulfür: $C_6H_5N=C(OC_2H_5)-S-S-C(OC_2H_5)=NC_6H_5$ angesehen werden muss.

Lässt man warme alkoholische Jodlösung auf Phenylsulfurethansilber einwirken, so entfärbt sich die Jodlösung im Verhältniss von 2 Mol. Silbersalz zu 1 Mol. Jod, und es scheidet sich Jodsilber aus. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2C_6H_5N=C(SAg)(OC_2H_5) + J_2 = 2AgJ + C_6H_5N=C(OC_2H_5)-S-S-C(OC_2H_5)=NC_6H_5.$$

Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt diese Substanz bei 120° und bildet schöne farblose rhombische Prismen welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2S_2$:	Gefunden:
C =	60,00 pCt.	59,51 pCt.
H =	5,56 „	5,70 „
S =	17,77 „	18,13 „

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Professor Liebermann sowie Herrn Dr. Hörmann für die Freundlichkeit, mit welcher sie mir ihren Rath zu Theil werden liessen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.